



# JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: 05072724

(43)Date of publication of application: 26.03.1993

(51)Int.Cl.

G03F 7/004  
B32B 7/06  
G02B 5/20  
G03F 7/11  
H05K 3/06

(21)Application number: 04012980

(71)Applicant:

FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing: 28.01.1992

(72)Inventor:

SATO MORIMASA  
IWASAKI MASAYUKI  
SHINOZAKI FUMIAKI

(30)Priority

Priority number: 03 9292    Priority date: 29.01.1991    Priority country: JP  
03120228                      24.05.1991                      JP

(54) PHOTSENSITIVE TRANSFER MATERIAL AND IMAGE FORMING METHOD

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide the photosensitive transfer material which allows the transfer of the photosensitive resin layer of the photosensitive transfer material from a temporary base to a final base without generating the transfer defect occurring in microdust, bubbles, the steps of the final base, etc. and allows the satisfactory sepn. from the temporary base and the exposing in the air and the image forming method using this material.

**CONSTITUTION:** This photosensitive transfer material is constituted by providing a thermoplastic resin layer, a sepn. layer having slight permeability to oxygen and the photosensitive resin layer in this order on the temporary base and has the smallest adhesive force between the thermoplastic resin layer and the sepn. layer. Such photosensitive transfer material is used and while the photosensitive resin layer and the permanent base are at least kept heated, the layer and base are brought into tight contact with each other under pressurization at need; thereafter, the temporary base and the thermoplastic resin layer are peeled. The photosensitive resin layer is then exposed with patterns via the sepn. layer and is developed, by which the image is formed on the permanent base.

LEGAL STATUS

Japanese Laid-Open Patent Publication No. 72724/1993  
(Tokukaihei 5-72724) (Published on March 26, 1993)

(A) Relevance to claim

The following is a translation of passages related to claim 56 of the present invention.

(B) Translation of the related passages

[MEANS TO SOLVE THE PROBLEM]

The first objective of the present invention is achieved by an image-forming method, whereby a thermoplastic resin layer, a separation layer exhibiting only small transparency to oxygen, and a photosensitive resin layer are stacked on a temporary support in this order; a photosensitive transfer material, whose adhesion is the smallest between the thermoplastic resin layer and the separation layer, is used for bonding the photosensitive resin layer and a permanent support at least while heating, and while pressurizing if necessary; and then, the temporary support and the thermoplastic resin layer are peeled off from each other, the photosensitive resin layer is patterned and exposed via the separation layer, and is developed so as to form an image on the permanent support. The second objective of the present invention is achieved by a photosensitive

transfer material and the image-forming method using the transfer material, in which the thermoplastic resin layer is fusible to an alkali solution. The third objective is achieved by a photosensitive transfer material and the image-forming method using the transfer material, in which the thermoplastic resin layer is fusible to an alkali solution, being characterized by the thermoplastic resin layer including a mold lubricant. The fourth objective of the present invention is achieved by a photosensitive transfer material and the image-forming method using the transfer material, in which the thermoplastic resin layer is fusible to an alkali solution, the temporary support being a plastic film including gelatin as an under coat. The fifth objective of the present invention is achieved by a photosensitive transfer material and the image-forming method using the transfer material, in which the temporary support has a surface electric resistance of  $10^{13}\Omega$  or less. The sixth objective of the present invention is achieved by an image-forming method, whereby the photosensitive transfer material is transferred onto a substrate having superior evenness and is subjected to exposure and development so as to form an image consisting of pixels, and the formed image is transferred onto a final support. The seventh objective of the present invention is achieved by an image-forming method, whereby

the photosensitive transfer material is transferred onto a protecting layer disposed on a substrate having superior evenness and is subjected to exposure and development so as to form an image consisting of pixels on the protecting layer, and the formed image is transferred onto the final support together with the protecting layer. The following explanation describes the detail of the present invention.

(A) 報 告 公 司 特 許 開 公 (12)

(11)特許出願公開番号

特開平5-72724

(43)公開日 平成5年(1993)3月26日

(51)IntCl <sup>1</sup>	識別記号	片内整理番号	F 1	技術表示箇所
G 0 3 F	7/004	7124-2H		
B 3 2 B	7/06	7188-4F		
G 0 2 B	5/20	7724-2K		
G 0 3 F	7/11	7124-2H		
H 0 5 K	3/06			
		J		
		6921-4E		

審査請求 未請求 請求項の数は(全 19 頁)

(71)出願人	000062501
富士写真フイルム株式会社 神奈川県足柄下市中区210番地	
(72)発明者	佐藤 守正
静岡県富士宮市大中里200番地	富士写真
フイルム株式会社内	
(72)発明者	岩崎 政幸
静岡県富士宮市大中里200番地	富士写真
フイルム株式会社内	
(72)発明者	篠崎 文明
静岡県富士宮市大中里200番地	富士写真
フイルム株式会社内	
(31)優先権主張番号	特願平3-8292
(32)優先日	平成3(1991)1月29日
(33)優先権主張国	日本(J P)
(31)優先権主張番号	特願平3-120228
(32)優先日	平成3(1991)5月24日
(33)優先権主張国	日本(J P)
(21)出願番号	特願平4-12680
(22)出願日	平成4年(1992)1月28日

(54)【発明の名称】 感光性転写材料及び画像形成方法

(57)【要約】

【目的】 感光性転写材料の感光性増進剤を反転支持体から最終転写体へ転写する際に、微細なゴミ・気泡・最終転写体の段差等によって生じる転写不良を生じることが無く転写可能で、かつ反転支持体と申し分のない分離ならびに空腔中の露光を可能ならしめる感光性転写材料、及びその材料を用いた画成方法を提供する。

(構成) 仮支持体上に、熱可塑性樹脂層、塗料に対し、何らかの透過性を有する「遮光性樹脂層」を設ける。この順に設け、該熱可塑性樹脂層と該樹脂層の間の接合が厚く小さいことを特徴とする「感光性写材料」及びこの感光性写材料を用い、感光性樹脂層と永久支持体を少なくとも加熱しながら、必要に応じて加圧しながら密着させた後、該仮支持体と熱可塑性樹脂層を剥離し、該感光性樹脂層に該樹脂層を介してインクジェット露光し、現像して該永久支持体上に画像を形成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 販交持本上に、熱可塑性は樹脂層、酸染に  
対して僅かな透過性を有するに過ぎ無い分層層、感光性  
樹脂層をこの順に設け、該熱可塑性は樹脂層と該分層層の  
間の接着力が最も小さいことを特徴とする感光性転写材  
料。

【請求項2】 請求項1において、該熱可塑性樹脂層がアルカリ水溶液に可溶性であり、かつ難型剤を含むことを特徴とする感光性転写材料。

【請求項3】 請求項1もしくは請求項2において、該分離開が少なくとも水もしくは水溶液に可溶性もしくは分散性であることを特徴とする感光性転写材料。

【請求項4】 請求項3において、該分顔面が、分顔面固形分の1～75重量%のポリビニルピロリドンを含むことを特徴とする感光性転写材料。

【請求項5】 請求項2において、該液支持体がゼラチンを下塗りしたプラスチックフィルムであることを特徴とする感光性転写材料。

【請求項6】 請求項1もしくは請求項2において、該反支持体の表面電気抵抗が $10^9\Omega$ 以下であることを特徴とする感光性転写材料。

【請求項7】 請求項1、請求項2、請求項3、請求項4、請求項5もしくは請求項6の感光性乾ろ過材を用い、該感光性乾ろ過と支持体を少なくとも加熱しながら密着させた後、該反支持体及び該熱可塑性樹脂層を剥離し、該感光性樹脂層に該分粗層を介してパターン露光し、現象して該支持体上に画像を形成することを特徴とする画像形成方法。

【請求項8】 感光性樹脂層が異なる色に着色された請求項1、請求項2、請求項3、請求項4、請求項5もしくは請求項6の感光性転写材料を用い、請求項7の工程を2回以上繰り返すことを特徴とする画像形成方法。

【請求項9】 請求項7もしくは請求項8において、該支持体として表面平滑性の良い基板を用いることを特徴とする画像形成方法。

【請求項10】 請求項9において、該表面平滑性の高い基板上に形成された画像を、最終支持体上に転写する工程を含むことを特徴とする画像形成方法。

【請求項11】 請求項9において、該表面平滑性の良い基板の上に保護層が設けられていることを特徴とする画像形成方法。

【請求項12】 請求項11において、該保護層と該被覆面平滑性の良い基板の間が離隔可能であり、更に、画像像が形成された該保護層を、最終支持体上に転写する工程を含むことを特徴とする画像形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

**【0001】**

【産業上の利用分野】本発明は、凹凸のある基体に乾式転写するのに適当な、感光性転写材料及びそれを用いた画像形成方法に関する。具体的にはカラーフイルターの

作成やプリント基板の作成に有用な感光性転写材料及びそれを用いた画像形成方法に関する。

**【0002】**

【従来の技術】基体に感光性樹脂層を転写するための画像形成材料は、例えば特公昭56-40824号の明細書から公知である。これはフリット配製、0.5μmの印刷版、ネーグアブレイト多色試印刷機、オフセット印刷機及びスクリーン印刷ステンシル等の製造に用いられる。転写材料は支持体、分離層、光阻合性層より成り、基体と光阻合性層を強固な結合させ、その後転写のみを引き剥がし、分離層を通して露光、現像し基体の上面に画像を形成する方法である。この場合、分離層は被転写層の役割を果し、空気中の露光に対して有利に働き、またその厚みが0.5μmから5μm程度と非常に薄く、その機械的強度も問題はない。しかし、転写する基体上にこのような画像凹口が存在する場合には、その上非常に薄く、あるいは光阻合性層を転写する際、この分離層の厚みが光阻合性層と基体の間に気泡等がとじ込まれてしまい、転写不良を起す。特開平2-213849号は、支持体材料と感光性樹脂層の間にポリビニルアルコール系材料等の中間層を設けた転写材料が提示されているが、それらは仮定支持体の必要無き、溶解特性の改良を目的としており、下地には公知ある場合の転写性については何等考慮されていない。特開昭63-30994号の明細書には、永久支持体上の十分な不規則性または、永久支持体上もしくは転写面または両者の上にある微少な凹凸、ホコリ等の粒子により永久支持体に対する密着の十分、な密着が防がれるため、転写不良を生じること、の好ましくない培養不良の防止のため、圧縮性の一荷支持体を使用することが記載されている。この方法は確かに有効であるが、室温で非粘着性の感光性樹脂層をその層の厚みと同様の厚みの凹口を持った永久支持体上に気泡を生じし即ち転写するにはまだまだ不十分であつた。

**【0003】**

【發明解決しようとする課題】本発明の第一の目的は、感光性転写材料の感光性転写問題を反写材料から画材、支持材、転写する際に、微細なゴミ、気泡、最微粒子材料の段差等に起因する転写不良を生じることを抑へ、転写可能で、かつ反写材料と申し分のない分離ならびに空気中の塵埃を可視ならしめる感光性転写材料、及びその材料を用いた画成形成方法を提供することである。本発明の第二の目的は、画成形成方法を提供することである。本発明の第三の目的は、熱可塑性転写問題と分離問題の間の難題性の優れた熱可塑性転写問題とを有する感光性転写材料、及びその材料を用いた画成形成方法を提供することである。本発明の第四の目的は、熱可塑性転写問題と反写材料間の難題性の優れた反写材料を有する感光性転写材料、及びその材料を用いた画成形成方法を提

**【0004】**

ましい。仮支持体の厚みは5~300 $\mu$ mが適当であ

【00006】熱可塑性樹脂層との密着力を向上する目的

0.01  $\mu\text{m} \sim 2 \mu\text{m}$  である。

ることが出来る。

【0009】こ

५

0.4mm以下、好ましくは約50μm以下である。

ーメチルピロリドンである。水と混和性の有機溶剤の電

【0012】アルカリ水溶液に可溶な樹脂の名

と(メタ)アクリル酸アルキルエステル(アルキル基

チレン/無水マレイン酸共重合体の2種などである。

ることが出来る。

カルボニールとポリビニルピロリドの組み合わせである。ポリビニルカルボニールは軟化率が80%以上である。この組み合わせにより、ポリビニルピロリドの含有量は分層間部分の1重量%~7.5重量%が好ましい。1重量%未満では、感光性樹脂層との十分な密着が得られず、7.5重量%を越えると、その上に塗布する感光性樹脂層が密着不良の箇所時に分層層が溶解してしまふ、分層層が形成できない。分層層の厚みは非常に薄く、約0.1~0.5μm、特に0.5~2μmである。約0.5μm未満だと酸欠の透過率が低すぎ、約5μmを越えると、現像時または分層面が露出時に時間がかかりすぎる。

としても用いることができる。光量活性制御剤の未反応に部分を除去するには、現象液中で回転フラスコで蒸発か過剰スポンジで蒸発などの方法を組み合わせてはいることができる。現象液の濃温度は通常室温付近から40℃が好ましい。現象処理の後に水洗工程を入れることも可能である。

【0019】感光性樹脂には更に、染料、顔料を添加することができ、すべての顔料は感光性樹脂中に均一に分散されており、好ましくは5μm以下の粒径、特に好ましくは1μm以下の粒径を有しているものを用いる。カラーフィルターを作成に当たっては、顔料とし

指掛から保護するために、被覆シートを設けることが好ましい。被覆シートは固定支持と同じかまたは類似の材料からなってもよいが、感圧制御層から容易に分離可能な、ポリオレフィン材料としては例えばシリコン紙、ポリオレフィンまたはポリテトラフルオロエチレンシートが適当である。被覆シートの厚みは約5～100 $\mu\text{m}$ であるのが好ましい。特に好ましくは10～30 $\mu\text{m}$ 厚のポリエチレンまたはポリプロピレンフィルムである。

[0002] 本発明の感圧性転写材料は、固定支持上に熱可塑性制御層を設け、乾燥することにより熱可塑

体のむわんに、熱可塑性樹脂製のシートと両面粘着シートを接合した2層または3層シートを用いることもできる。熱可塑性樹脂製のシートとしては前記の熱可塑性樹脂、周知の材料を使用できるが、この中で、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテンが特に好ましい。両面粘着材にはポリエチレン、ポリブテン、ポリブテン、ポリブテンを認める方法としては、両面粘着材上にポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、エポキシ樹脂、ポリウレタン、天

感付抵抗層を密着させた後で反支持体を削るという  
と、ライウムと人体が帯電して不快な電撃やショックを受  
けることがあり、更に、この帯電のために周囲からゴミ  
を吸引させて引き続く露光工程で未電圧部が生じ、ピン  
ホールの原因となる。本発明の感付抵抗層は、ライウ  
ム材においては、帯電を防止するため、反支持体の小さく  
とも一方の面に導電性層を設けてその表面電圧抵抗を  
 $10^9 \Omega$ 以下としたか、あるいは反支持体自体に導電性を  
付与してその表面電圧抵抗を  $10^9 \Omega$ 以下としたものを  
用いることが好ましい。

電生しては、その電解液の中から適宜選別し用いる。電生できるが、特に導電性物質として、 $ZnO$ 、 $TiCl_3$ 、 $SnO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $In_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $MgO$ 、 $BaO$ 、 $MnO$ の中から選別した少なくとも一種の結晶性金属酸化物、及び/またはその複合酸化物の微結晶を含有させる方法が、適度に影響されない導電性を示すので好ましい。結晶性金属酸化物またはその複合酸化物の微結晶は、その体積比が約1.0%、 $cm^3$ 以下である。

い、また、その粒子サイズは、0.01～0.7μm、特に0.02～0.5μmである事が好ましい。

[0026]導電性の結晶性金属化合物とその塩化物の微粒子の製造方法については、特開2016-143430号に詳細に記載されているが、それらについて略述すれば、第1に金属微化物粒子を焼成により作製し、導電性を向上させる異質原子の存在下で焼成する方法、第2に焼成により金属微化物粒子を製造するときに導電性を向上させる他の異質原子を共存させる方法、第3に焼成により金属微化物粒子を製造する際に雰囲気中の酸素濃度を下げて、酸素欠陥を導入する方法等である。異質原子を含む例としては、Alに対してA1、In等、TiO<sub>2</sub>に対してはNb、Ta等、SnO<sub>2</sub>に対してはSb、Nb、ハロゲン元素等が挙げられる。異質原子の添加量は0.01～30mol%の範囲が好ましく、0.1～10mol%が特に好ましい。導電性粒子の使用量は0.05g/m<sup>2</sup>～20g/m<sup>2</sup>以下、0.1g/m<sup>2</sup>～10g/m<sup>2</sup>が特に好ましい。

[0027]本発明に係る導電性層には、バインダーとして、セラチン、セルロースアイトレート、セルローストリアセート、セルロースジセアレート、セルロースアセトブチレート、セルロースアセトプロピオレート等のようなセルロースエステル、塩化ビニリデン、塩化ビニル、スチレン、アクリロニトリル、酢酸ビニル、アクリル（アクリル基Cl～C4）アクリレート、ビニルピロリドン等を含むホモポリマーまたは、共重合体、可溶性ポリエスチル、ポリカーボネート、可溶性ポリアミド等を使用することができる。これらのバインダー中への導電性粒子の分散に際しては、チタン系分散剤、またはシラン系分散剤のような分散液を添加してもよい。またバインダー-架橋剤等を加えても同様に構えはない。チタン系分散剤としては、米国特許4,069,192号、同4,080,353号等に記載されている商品名：味の素（株）製）等を用いることができる。シラン系分散剤としては、例えばビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（β-メトキシエトキシ）シラン、γ-グリシロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等が知られており「シラン化シリコン化合物」としては、例えば、エポキシ系架橋剤、イソシアネート系架橋剤、アジジシ系架橋剤、エポキシ系架橋剤等を用いることができる。本発明における好ましい導電性層は、導電性微粒子をバインダーに分散させた支持体上に設けることにより、または支持体下に引処理をほどこし、その上に導電性微粒子を被覆させることにより設けることができる。

[0028]本発明において導電性層が支持体の感光性樹脂層とは反対側の面に設けられる場合には、耐熱性を

良好なものとするために、導電性層の上に更に熱水性重合体を設ける事が好ましい。この場合、熱水性重合体層は、有機溶剤に溶解した溶液または水性フラスコ中の状態で塗布すればよく、塗布量は乾燥重量にして0.05g/m<sup>2</sup>～1g/m<sup>2</sup>程度がよい。熱水性重合体としては、セルロースエステル（例えばニトロセルロース、セルロースアセレート）、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ビニルアクリレート等を含むビニル系ポリマーや有機溶剤に可溶性ポリアミド、ポリエスチル等のポリマーを用いる事ができる。この層には、すべり性を付与するためのすべり剤、例えば特開2015-79435号に記載があるような有機カルボン酸アミド等を使用しても差しつかえないし、またワット剤等を加えることも同様に構えはない。このような熱水性重合体層を設けても本発明の導電性層の効果は実質的に影響を受けない。下塗層を設ける場合には、特開2015-135526号、米国特許3,143,421号、同3,586,508号、同2,698,235号、同3,567,452号等に記載されているような塩化ビニリデン系共重合体、特開2015-114120号、米国特許3,615,565号に記載されているようなフラスコ等、ジョレフイオン系共重合体、特開2015-58469号に記載されているようなグリシノリブアクリレートまたはグリシノルマタグリレート含有共重合体、特開2014-8-24923号等に記載されているようなポリスチレン-エチクロロヒリン樹脂、特開2015-39536号に記載されているような無水マレイン酸含有共重合体等を用いる事ができる。本発明においては、また、特開2015-6-82504号、特開2015-6-143443号、特開2015-7-104931号、特開2015-7-118242号、特開2015-8-62647号、特開2016-258451号等に示されている導電性層も適用することができる。

[0029]導電性層を、仮支持体フィルムと同一または異なるフラスコ原料に含有せしめ、仮支持体用フィルムを押し出す際に同時に共押し出しした場合、は、接着性、耐熱性に優れた導電性層を容易に得ることができるので、この場合には前記の熱水性重合体層や下塗層を設ける必要がなく、本発明における導電性層の特に好ましい実施態様である。導電性層を塗布する場合には、ローラーコート、エアナイフコート、グラビアコート、バーコート、カーテンコート等、通常の方法が採用できる。

[0030]本発明の画像形成材料を使用して帯電による静電ショックを防止するためには、導電性層または導電性を付与した支持体の表面電気抵抗値を10<sup>10</sup>Ω以下とする事が必要であり、10<sup>10</sup>Ω以下とする事がより好ましい。濡り性を良くするため、または該感光性樹脂層の仮支持体裏面との不都合な接着を防止するため、仮支持体の裏面に公知の微粒子含有濡り性増成剤や、シリコン化合物を含有する樹脂増成剤、等を塗布すること

も有用である。

[0031]仮支持体の、熱可塑性樹脂層を設けない側面に導電性層を設ける場合には、熱可塑性樹脂層と仮支持体の接着力を上げるため、仮支持体、例えばクロ-放電処理、コロナ処理、紫外線照射処理などの表面処理を行ったリ、熱可塑性樹脂層中にクレンソールボラック樹脂やシリコン等のフエノール性物質を添加したり、仮支持体にポリ塩化ビニリデン樹脂、スチレンアジエンコ、セラチン等の下塗り処理を行ったリ、さらにこれらの処理を組み合わせた処理を行うことができる。熱可塑性樹脂がアルカリ可溶性である場合には、これらの中で、コロナ処理後にセラチンを下塗りしたポリエチレンテトラレートフィルムが特に優れた密着を与えるのが好ましい。その場合のセラチン層の好ましい厚みは0.01μm～2μmである。

[0032]次に、本発明の感光性転写材料を用いた画像形成方法について説明する。まず、必要に応じて、感光性転写材料の被覆シートを取除き、感光性樹脂層を加圧、加温下で基板上に貼り合わせる。貼り合わせには、従来公知のラミネーター、真空ラミネーターが使用でき、より生産性を高めるためには、オートカッタラミネーターの使用も可能である。その後仮支持体と熱可塑性樹脂層を剥がした後で、所定のマスク及び分断層を介して露光し、次いで現像する。現像は公知の方法で溶剤もしくは水性の現像液、特にアルカリ水溶液に浸漬するか、スプレーからの現像液の噴霧を与えること、さらにフラスコでこのすりまたは超音波を照射しつつ処理することで行なわれる。異なる色に着色した感光性樹脂層を有する複数の感光性転写材料を用い、この工程を複数回繰り返せば多色画像もしくは多色パターンを形成することができる。

[0033]上記基板として、平滑性の良い板状のものを用いると、転写された感光性転写材料の表面が基板に密着するので、最終的に形成されたパターンの基板側表面は基板と同等の平滑性を有する。このパターンを更に最終仮支持体に転写すれば、表面平滑性の優れたパターンを得ることができ、平滑性に対する要求が特に厳しいカラーフィルム等の作成に有利である。

[0034]更に、上記平滑性の良い板状基板の上に、最終的画像パターンを保護層となる層を設けることもできる。この基材としては、感光性転写材料の感光性樹脂層を被覆させた時に良好な接着性を有し、かつ、感光性樹脂層の乾燥後に耐性を有する必要がある。具体的に、特開2013-282404に記載の接着層の素材の中から、前層材、前薬品、耐薬品性等の、保護層として必要な性能を有するものを適宜選択して、この上記方法で印刷、塗布、転写等の方法で形成し、この上記方法で画像パターンを形成する。このとき、画像パターンは保護層と十分な密着性をもって接触状態で存在し、時には保護層の部に埋め込まれており、この画像パターンを

最終仮支持体に転写すれば、優れた平滑性を有する保護層を持った、画像パターンから成る画像が得られる。

[0035]上記平滑性の良い板状基板としては、表面印刷されたガラス板、ステンレス板等を用いることができる。これらの厚みは、約0.1～10mmが好ましく、特に約0.1～1mmが好ましい。この板状基板の上に保護層を設ける場合には、保護層の厚さは約10μm以下、好ましくは約5μm以下、更に好ましくは約3μm以下である。約10μmを越えると、画像が形成された保護層を最終仮支持体に転写する際に画像が動き、画像が乱れることがあるので好ましくない。

[0036]本発明の感光性転写材料及び画像形成方法は、フラスコ直接基板の作成の他、多色画像、特にカラーフィルム作成がカラーフィルターの保護層作成に都合が良い。フラスコ直接基板の作成には、基板として公知の解理リ樹脂板を用いられ、カラーフィルターの作成のためには、最終基板としては、公知のガラス板、表面に硬化性塗膜を形成したソーダガラス板、ポリマーフィルム、更にこれらの上に透明電板を設けたものなどを用いられる。この場合、最終基板上には、基板と十分な接着性を有するとともにパターン画像とも良好な密着性を有する接着層を設けることが好ましく、具体的に、特開2013-282404に記載の接着層が使用できる。これを、最終基板上に、印刷、塗布、転写等の方法により形成する。あるいは、接着層をパターン画像の上に設けてもよい。

[0037]本発明の感光性転写材料は以下の様に使用される。まず、感光性転写材料の被覆シートを取除き、感光性樹脂層を少なくとも加工しながら基板上に貼り合わせる。貼り合わせには、従来公知のラミネーター、真空ラミネーターが使用でき、より生産性を高めるためには、オートカッタラミネーターの使用も可能である。その後仮支持体と熱可塑性樹脂層を剥がした後で、所定のマスク及び分断層を介して露光し、次いで現像する。現像は公知の方法で溶剤もしくは水性の現像液、特にアルカリ水溶液に浸漬するか、スプレーからの現像液の噴霧を与えること、さらにフラスコでこのすりまたは超音波を照射しつつ処理することで行なわれる。異なる色に着色した感光性樹脂層を有する感光性転写材料を用い、この工程を複数回繰り返せば多色画像を形成することができる。

[0038]以下、本発明を実施例を用いて更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0039]

【実施例1】

厚さ100μmのポリエチレンテトラレートフィルムを仮支持体の上に記の処方H1からなる塗布液を塗布、乾燥させ、乾燥厚が20μmの熱可塑性樹脂層を設け



た。

[0040]

熱可塑性樹脂処方H1:

増化ビニル/酢酸ビニル共重合体 (重量比: 増化/酢化=75/25、  
重合度: 約400、日信化学 (株) 製MPR-TSL) 290.0g  
増化ビニル-酢酸ビニル-アクリン酸共重合体 (重量比: 増化/酢化/  
アクリン酸=86/13/1、重合度: 約400、日信化学 (株)  
製MPR-TM 76.0g  
フタル酸ジブチル 88.5g  
フッ素系界面活性剤 (大日本イソキ (株) 製F-177P) 5.4g  
MEK 975.0g  
[0041] 次に上記熱可塑性樹脂層上に下記処方B1 m厚の分層層を設けた。  
分層処方B1: ポリビニルアルコール (クラレ (株) 製PVA205、酸化  
率=80%)  
173.2g  
非水系界面活性剤 8g  
蒸留水 2800g

[0042] 上記熱可塑性樹脂層及び分層層を有する4 乾燥膜厚が2μmの青色感光性樹脂層を形成した。  
枚の仮支持体上に、それぞれ表1の処方をする、黒色 (B1層用)、赤色 (R層用)、緑色 (G層用) 及び  
青色 (B層用) の4色の感光性溶液を塗布、乾燥させ、

表1: 青色感光層用塗布液の組成

	赤 (g)	青 (g)	緑 (g)	黒 (g)
ベンジルメタクリレート/ メタクリル酸共重合体 (モル比=73/27, 粘度=0.12)	60	60	60	60
ベンタエリスリトールテトラフ ケリレート	43.2	43.2	43.2	43.2
ミセラースケトン	2.4	2.4	2.4	2.4
2-(6-クロロフェニル)-4,5-ジフェ ニルイミダゾール二量体	2.5	2.5	2.5	2.5
イルガジン・レットBPT (赤色)	5.4	-	-	-
スーダゾブルー (青色)	-	5.2	-	-
銅フタロシアニン (緑色)	-	-	5.6	-
カーボンブラック (黒色)	-	-	-	5.6
メチルセロソルブドセチレート	560	560	560	560
メチルエチルケトン	280	280	280	280

[0044] さらに上記感光性樹脂層の上にポリプロピ  
レン (厚さ12μm) の被覆シートを圧着し、赤色、青  
色、緑色および黒色感光性転写材料を作成した。  
[0045] この感光性転写材料を用いて、以下の方法  
でクリーニング剤を作成した。赤色感光性転写材料の  
被覆シートを剥離し、感光性樹脂層を透明ガラス基板  
(厚さ1.1mm) にラミネーター (大成ラミネータ  
(株) 製VP-11) を用いて加压 (0.8kg/cm  
<sup>2</sup>)、加熱 (130℃) して貼り合わせ、続いて分層層  
と熱可塑性樹脂層との界面で剥離し、仮支持体と熱可塑  
性樹脂層を同時に除去した。次に所定のフोटマスクを  
介して露光し、下記処方の現像液を用いて35℃で80  
秒間浸漬し、不要部を除去した後、水洗・乾燥を行い、  
ガラス基板上に赤色圖案パターンを形成した。

現像液処方

塩酸ナトリウム 15g  
フタルセロソルブ 1g  
水 1kg

次いで、赤色圖案パターンが形成されたガラス基板上

に、緑色感光性転写材料を上記と同様にして貼り合わ  
せ、露光、露光、現像を行ない、緑色圖案パターンを形  
成した。同様な工程を青色、黒色感光性転写材料で繰り  
返し、透明ガラス基板上にクリーニング剤を形成し  
た。得られたクリーニング剤は圖案の欠落もなく、下  
地との密着性も良好であった。

[0046] 比較例1

100μm厚PETの上に実施例1で示した熱可塑性樹  
脂層を設けずによりエチレンテレフタレートフィルム上  
にPVAの分層層と感光性樹脂層をこの順で設けた赤  
色、緑色、青色および黒色感光性転写材料を作成した。  
実施例1と同様に各色感光性転写材料を貼り合わせ、露  
光、現像を繰り返し、透明ガラス基板上にクリーニング  
剤を作成した。この場合、2色目以降の貼り合わせ時  
に気泡が残り、圖案の欠落が認められ、また圖案中に気  
泡が残っているものが存在するので下地との密着も悪か  
った。

[0047] 実施例2

20μm厚のポリエチレンテレフタレートフィルム上

に、実施例1と同じ処方の熱可塑性樹脂層を同様にして 10 $\mu$ mの乾燥厚みで塗布した。この上にて実施例1の分 20 $\mu$ m厚のフオトレジスト層を形成した。 樹脂層を同様にして、1.5 $\mu$ mの厚みで設けた。この分

感光性樹脂塗液処方：

メチルメタクリレート/2-エチルヘキシルアクリレート/ベンジルメタクリレート/メタクリル酸共重合体（共重合組成比（モル比）=55/28.8 /11.7/4.5、重量平均分子量=90000） 15重量部  
ポリプロピレングリコールジメタクリレート（平均分子量=822）

6. 5重量部

テトラエチレングリコールジメタクリレート

ポリエチレンソルホンアミド

1,4-ビス（N,N-ジエチルアミノ）ベンゾフェノン 0.5重量部  
ベンゾフェノン 0.04重量部  
エラカイトグリーン複酸塩 1.0重量部  
3-モルホリノメチル-1-アミノトリアゾール-2-チオール 0.02重量部

0.01重量部  
ロイコクリスタルバイオレット 0.2重量部  
トリフロモメチルアエニルスルホン 0.1重量部  
メチルエチルケトン 3.0重量部

【0049】最後に該フオトレジスト層上に20 $\mu$ m厚のポリエチレンアクリル材料を積層し、ドライフィルムフオトレジストを作成した。積層面を露出した解張り積層板上に、該ドライフィルムフオトレジスト材料のポリエチレンアクリルを剥離した後で、ヒートローラミキナーを用いて、該フオトレジスト層を密着しつつ、気泡の入り込まないようにラミネートした。表面のポリエチレンフオトレジストフィルム及び熱可塑性樹脂層を剥離し、除去した後で、オーガニクス樹脂を用い、所望のフリンツ基版の回路パターンを有する、フオトマスクを介して、紫外線露光した後で、1%硫酸トリウム水溶液のストレーを用いて、現像し、解張り積層板上に溶解パターンを有するエッチングレジストを形成した。きわめて高解像力で、割れいなどの欠陥のない回路パターンレジスト像が得られた。更に第二解エッチャントをスプレーすることにより、該エッチングレジストにより覆われている、解部分を除いた後で、残留するエッチングレジストのみを、2%水酸ナトリウム水溶液のストレーにより除去した。こうしてガラスエポキシ樹脂板上に高解像力で高精度の細のフリンツ回路線が形成され

た。  
【0050】比較例2 実施例2と同様に、但し今回は熱可塑性樹脂層を設けない感光性転写材料を作成した。この感光性転写材料を用いて、実施例2と同様に露出した解張り積層板上に、レジストパターンを形成したところ、パターン画像は得られなかった。画像の基版への密着不良が多く、実用性の無いものであった。  
【0051】実施例3 実施例1に記載の処方H1よりなる、厚さ15 $\mu$ mの熱可塑性樹脂層を用いた以外は実施例1と同じ方法で多色画像を形成したが、その際の各色の転写時における気泡のこりは全く認められず、いずれの画像形状にも欠陥がなく、またピンホールも認められない多色画像がガラス板上に得られた。  
【0052】実施例4 実施例1に記載の処方H1に代え、以下のような熱可塑性樹脂組成物処方H2の感光性転写材料を作成した。  
【0053】

熱可塑性樹脂処方H2：

ダイセナールBR85 1.8g  
（三変イオン）（株）製アクリル樹脂 重量平均分子量=250000  
ダイセナールBR77 1.2g  
（三変イオン）（株）製アクリル樹脂 重量平均分子量=80000  
プロニツクスM309 1.22g  
プロニツクスM220 0.5g  
ポリトリエンソルホンアミド 0.32g  
ベンゾフェノン 0.008g  
メチルエチルケトン 12.6g  
【0054】この感光性転写材料を用い、実施例1と同じ方法で多色画像を形成したが、その際の各色の転写時

における気泡残りは全く認められず、いずれの画像形状にも欠陥がなく、またピンホールも認められない多色画像がガラス板上に得られた。  
【0055】実施例5

熱可塑性樹脂塗液処方H3：

メチルメタクリレート/2-エチルヘキシルアクリレート/ベンジルメタクリレート/メタクリル酸共重合体（共重合組成比（モル比）=55/28.8/11.7/4.5、重量平均分子量=90000） 15重量部  
ポリプロピレングリコールジメタクリレート（平均分子量=822）

6. 5重量部

テトラエチレングリコールジメタクリレート

ポリエチレンソルホンアミド 1.5重量部  
ベンゾフェノン 0.5重量部  
エラカイトグリーン複酸塩 1.0重量部  
メチルエチルケトン 3.0重量部

【0057】この感光性転写材料を用い、実施例1と同じ方法で多色画像を形成したが、その際の各色の転写時における気泡残りは全く認められず、いずれの画像形状にも欠陥がなく、またピンホールも認められない多色画像がガラス板上に得られた。  
【0058】実施例6

厚さ50 $\mu$ mのポリエチレンフオトレジストフィルム上に、接着剤層を介して厚さ20 $\mu$ mのポリプロピレングリコールをラミネートした。このポリプロピレングリコールの表面上に、実施例1の処方B1の液を塗布、乾燥し、乾燥厚が1.6 $\mu$ mの外被層を設けた。以下、実施例1と同様にしてそれぞれB1層、B2層、B3層及びB4層を設けた。熱可塑性樹脂塗液H4

メチルメタクリレート/2-エチルヘキシルアクリレート/ベンジルメタクリレート/メタクリル酸共重合体（共重合組成比（モル比）=55/28.8 /11.7/4.5、重量平均分子量=90000） 15.0重量部  
ポリトリエンソルホンアミド（平均分子量=700） 6.0重量部  
プロニツクスM309 1.50（東亜合成化学（株）社製弗素系グラフトポリマー） 1.08重量部  
メチルエチルケトン 0.08重量部  
メトキシプロピルアルコール 0.00重量部  
メタノール 1.80重量部  
【0060】（分被層の形成）次に上記熱可塑性樹脂層上に次の分被層塗液B2を塗布、乾燥し、1.8 $\mu$ m厚の分被層塗液B2

ポリビニルアルコール（クラレ（株）製PVA205、純化率=80%） 1.30重量部  
ポリビニルピロリドン（GAFコーポレーション社製PVP、K-90） 6.0重量部  
サフロンS-131（龍崎（株）社製弗素系界面活性剤） 1.0重量部  
メタノール 1.675重量部  
蒸留水 1.675重量部

【0061】（感光性樹脂層の形成）前記の分被層の上に上記表1に示したB1層、B2層、B3層及びB4層塗液をそれぞれ塗布乾燥し、乾燥厚が2 $\mu$ mになるように着色感光性樹脂層を形成した。  
【0062】（カバーフィルムをラミネーション）さらに上記感光性樹脂層の上にポリプロピレン（厚さ12 $\mu$ m）のカバーフィルムを圧着し、赤色、青色、緑色および黒色感光性転写材料を作成した。



であった。  
【0077】 試料 (b) 10<sup>0</sup>Q  
試料 (c) 10<sup>0</sup>Q  
試料 (d) 10<sup>0</sup>Q  
試料 (e) 10<sup>0</sup>Q  
【0078】 仮支持体として上記の試料 (a) ~ (e) のフィルムを用い、導電性層とは反対側の面に、それぞれ0.08μmのセラチン層を形成した。セラチン層の塗布面に実施例7の熱可塑性樹脂層を流延H4を塗布、乾燥させ、その後は実施例7と同様に分層層B2、その後B、G、R、B1の各感光性樹脂層を形成した。こうして得られた感光性転写材料を用いてガラス基板上にカラーフィルムターを形成した。この工程中、熱可塑性樹脂層と仮支持体を剥離するときに作業者への電気ショックがなく、ゴミの付着による画素(サブピクセル)の減少がなかった。

【0079】 比較例3  
0.08μm厚でセラチンを下塗りした100μm厚PETの上に実施例7で示した熱可塑性樹脂層を設けず、実施例7の分層層B2と感光性樹脂層をこの順で重ねた赤色、緑色、青色および黒色感光性転写材料を作成した。実施例7と同様に各色感光性転写材料を貼り合わせ、露光、現像を繰り返して、透明ガラス基板上にカラーフィルムターを作成した。この場合、2色目以降の貼り合わせ時に気泡が残り、画素の欠落が認められ、また画素中に気泡が残っているものが存在するので下地との密着も悪いことが判った。  
【0080】 比較例4  
実施例7と同様に、ただし今回は実施例7の熱可塑性樹脂層の代わりに、アロンGF150を含有しない下記処方H6を用いて作製した。

(熱可塑性樹脂塗液H6)  
メチルメタクリレート/2-エチルヘキシルアクリレート/ベンジルメタクリレート/メタクリリル酸共重合体 (共重合組成比 (モル比) = 55/28.8/11.7/4.5、重量平均分子量 = 90000)  
ポリプロピレングリコール (平均分子量 = 700)  
メチルエチルケトン 90重量部  
メトキシプロパノール 180重量部

こうして赤色、青色、緑色および黒色感光性エーメントを作成した。  
【0081】 赤色感光性エーメントのカバーフィルムを剥離し、感光性樹脂層を透明ガラス基板 (厚さ1.1mm) にラミネーター (大成ラミネータ (株) 製VPI-1) を用いて加圧 (0.8kg/cm<sup>2</sup>)、加熱 (130℃) して貼り合わせ、続いて、仮支持体と熱可塑性樹脂層を同時に除去するため、分層層と熱可塑性樹脂層との界面で剥離しようとしたが、この層間では剥離することができず、一部が赤色感光性樹脂層と分層層の間で剥

がいてしまった。この透明ガラス基板上の赤色感光性樹脂層の上の分層層の欠落した部分は露光の影響を受けてしまい、露光が著しく低下した。2色目以降の感光性樹脂層のラミネートでも、気泡の残留は認められなかったが、分層層/熱可塑性樹脂層間の剥離性は劣っていた。  
【0082】 比較例5  
実施例7と同様に、ただし今回は実施例7の分層層の代わりに、ポリビニルピロリドンを含む下記処方B3を用いて作製した。

(分層層塗液B3)  
ポリビニルアルコール (クラレ (株) 製PVA205、酸化率 = 80%) 190重量部  
サーフロンS-131 (旭硝子 (株) 社製弗素系界面活性剤) 10重量部

蒸留水 3350重量部  
こうして赤色、青色、緑色および黒色感光性転写材料を作成した。  
【0083】 赤色感光性転写材料のカバーフィルムを剥離し、感光性樹脂層を透明ガラス基板 (厚さ1.1mm) にラミネーター (大成ラミネータ (株) 製VPI-1) を用いて加圧 (0.8kg/cm<sup>2</sup>)、加熱 (130℃) して貼り合わせ、続いて、仮支持体と熱可塑性樹脂層を同時に除去するため、分層層と熱可塑性樹脂層との界面で剥離しようとしたが、この層間では剥離することができず、一部が赤色感光性樹脂層と分層層の間で剥離してしまっ

た部分では赤色感光性樹脂層は露光の影響を受けてしまい、露光が著しく低下した。2色目以降の青色感光性樹脂層のラミネート時の、気泡残り、現像後の基板の汚れは認められなかった。  
【0084】 比較例6  
実施例7と同様に、ただし今回は実施例7の仮支持体の代わりに、セラチン下塗りを省略した100μm厚のポリエチレンテレフタレートフィルムを用いて作製した。こうして赤色、青色、緑色および黒色感光性転写材料を作成した。赤色感光性樹脂層と分層層の間で剥離し、感光性樹脂層を透明ガラス基板 (厚さ1.1

mm) にラミネーター (大成ラミネータ (株) 製VPI-1) を用いて加圧 (0.8kg/cm<sup>2</sup>)、加熱 (130℃) して貼り合わせ、続いて、仮支持体と熱可塑性樹脂層を同時に除去するため、分層層と熱可塑性樹脂層との界面で剥離しようとしたが、この層間では剥離することができず、一部が熱可塑性樹脂層と仮支持体の間で剥離してしまい、分層層上に熱可塑性樹脂層の一部が残留した。この赤色感光性樹脂層上の分層層の上に熱可塑性樹脂層が付着した部分では赤色感光性樹脂層の露光現像過程で現像が速い、さらに得られた赤色画素は解像度が低下した。  
【0085】 上記の評価結果を表2、表3及び表4に示す。  
【0086】  
【表2】

表2-1: 感光性転写材料の構成と評価結果 (1)

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
セラチン下塗り	無	無	無	無	無	無
熱可塑性樹脂層 (μm)	H1 20	H1 10	H1 15	H2 20	H3 20	H1 20
分層層 PVP	無	無	無	無	無	無
感光層厚 (μm)	2	20	2	2	2	2
導電性処理	無	無	無	無	有	有
気泡	○	○	○	○	○	○
汚れ	△	△	△	△	△	○
剥離性	○	○	○	○	○	○
密着性	○	○	○	○	○	○
電気ショック	△	△	△	△	△	△

○: 良好 △: 使用可

注1) 熱可塑性樹脂層の特性

H1, H2, H3: テルカリ不溶性

【0087】

【表3】

表2.2:感光性転写材料の構成と評価結果(2)

	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13
セラチン 下塗り	有	有	有	無	有	有	有
熱可塑性 樹脂層2)	H4 15μm	H4 10μm	H4 20μm	H5 15μm	H4 15μm	H4 15μm	H4 15μm
分離層 PVP	有	有	有	有	有	有	有
感光層厚	2μm	10μm	2μm	2μm	2μm	2μm	2μm
導電性 処理	無	無	無	無	有	無	無
気泡	○	○	○	○	○	○	○
汚れ	○	○	○	○	○	○	○
剥離性	○	○	○	○	○	○	○
密着性	○	○	○	○	○	○	○
電気 ショック	△	△	△	△	○	△	△

○:良好 △:使用可

注2)熱可塑性樹脂層の特性

H4:7ルカリ可溶性、クレゾール樹脂無し、離型剤含有  
H5:7ルカリ可溶性、クレゾール樹脂含有、離型剤含有  
【表4】  
[0088]

表2.3:感光性転写材料の構成と評価結果(3)

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
セラチン 下塗り	無	無	有	有	有	無
熱可塑性 樹脂層3)	無	無	無	H6 15μm	H4 15μm	H4 15μm
分離層 PVP	無	無	有	有	無	有
感光層厚	2μm	20μm	2μm	2μm	2μm	2μm
導電性 処理	無	無	無	無	無	無
気泡	×	×	×	○	○	○
汚れ	-	-	-	○	○	○
剥離性	-	-	○	×	×	×
密着性	×	×	×	×	×	×
電気 ショック	△	△	△	△	△	△

○:良好 △:使用可 ×:使用不可 -:評価せず

注3)熱可塑性樹脂層の特性

H6:7ルカリ可溶性、クレゾール樹脂無し、離型剤無し  
【0089】実施例12  
厚さ100μmのポリエチレンテフタレートフィルム  
板支持体を用いて、実施例7と同様に感光性転写材  
料を作成した。この中のR色感光性転写材料の感光性樹  
脂層を、表面を鏡面増処理（平滑度±0.01μm）  
した厚さ1.0mmのアルミ板の上に重ね合わせ、ラミ  
ネーター（大成ラミネータ（株）製VP-11）を用い  
て圧力2kg/mm<sup>2</sup>、ローラー温度105℃、ラミネ  
ーション速度0.9m/minの条件でラミネートした。以  
下、実施例7と同様に、下塗り層の接着層を、厚さ1  
μmになるように厚さ100μmのポリエチレンテフ  
タレートフィルムの上に塗布・乾燥して、接着層フィル  
ムを作成した。  
【0090】  
投影露光装置用液  
メチルエチルケトン 2600g  
ダイセナールBR-77 168g  
（アクリル樹脂、三菱レイヨン（株）社製商品）  
ダイセナールBR-64 168g  
（アクリル樹脂、三菱レイヨン（株）社製商品）  
オキシラックSH-101 59g  
（スチレン・マレイン酸モノプロピルエステル共重合体  
日本触媒化学（株）社製商品名）  
NKエスナルTMMT 216g  
（ベンタエリスリトールテトラアクリレート、  
新中村化学社製商品名）  
メガフックF-177P 3.8g  
（フッ素系界面活性剤、大日本インキ化学工業（株）社製商品名）

ハイトロキノンモノメチルエーテル

0.5g

イルガキュアー651

15g

(ジメトキシジフェニルアセトフェノン、チバ・ガイギー社製商品名)

シランカップリング剤

2.5g

KBM-403 (ヤーケリントキシプロピルトリメトキシシラン、

信越シリコン (株) 社製商品名)

【0091】この接着層フイルムを、厚さ1.1mmのガラス基板表面と張り合わせ、ホリエチレンフイルムを剥離し、接着層をガラス基板上に転写した。転写条件は、上記と同様であった。次に、ガラス板上の接着層と上記で得られたアルミ板上のカラークラター面を同様に張り合わせ、アルミ基板を剝離除去し、ガラス基板上にカラークラターを形成した。このカラークラターの表面平坦度は板基板であるアルミ板の平坦度と同等で、 $\pm 0.01\mu\text{m}$ であった。この後、平坦化層を設けずに直接ITOをスピンコートし、配向度を計測して液晶表示セルを組立たところ、対向シートの問題は発生しなかった。

### 【0092】実施例13

アルミ板の上に、実施例12の接着層塗布液を、乾燥膜厚が3.4 $\mu\text{m}$ となる様に塗布し、保護層を形成した。以下、実施例12と同様にしてガラス基板上に、保護層を

有するカラークラターを形成したところ、実施例12と同様の良好な結果を得た。

### 【0093】

【発明の効果】本発明感光性転写材料では、転写される感光性樹脂層及び分層層と仮支持体の間に熱可塑性樹脂層を設けてあるので、基板に凹凸があっても気泡残りが無い転写が可能であり、簡便な方法で質の優れた単色もしくは多色のパターンを形成することができる。また、熱可塑性樹脂層がアルカリ可溶性の場合には、熱可塑性樹脂層からの剥離時の溶み出しに基づく基板の汚れ防止でき、簡便な方法で多色画像を形成可能にする。更に、表面平坦度の良い基体の上に直接、もしくは保護層を介してカラークラターを形成し、これを最終支持体に転写することにより、表面平坦性の優れたカラークラターが得られる。